

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SUPPORT FOR THE AMENDMENTS

Applicants have limited the claims to the elected invention. Specifically, Claim 1 has been amended to recite that “F represents a group of formula (4).” Claim 1 has also been amended to change “Dihydropyridine derivatives of the following general formula (1) and pharmaceutically acceptable salts thereof” to --A dihydropyridine of formula (1) or a pharmaceutically acceptable salt thereof.-- Support for amended Claim 1 can be found in Claims 1, as originally filed.

Claims 2-21 have been amended to properly depend from amended Claim 1. Accordingly, support for amended Claims 2-21 can be found in the same claims, as originally filed or previously presented.

Applicants have also added new Claims 22-27. Support for new Claims 22 and 23 can be found in Claim 21, as previously presented. Support for new Claims 24 and 25 can be found in Claim 20, as originally filed. Support for new Claim 26 can be found on page 9, lines 1-4, of the specification. Support for new Claim 27 can be found on page 9, lines 13-15, of the specification.

No new matter has been added. Claims 1-27 are active in this application.

REMARKS/ARGUMENTS

At the outset, Applicants wish to thank Examiner Fan for indicating that the elected compounds are free of the prior art. Applicants submit that, in view of the present amendments, all of the present claims are now allowable.

The rejection of Claims as being drawn to an improper Markush group has been obviated by appropriate amendment. As the Examiner will note, Claim 1 has been amended to recite that “F represents a group of formula (4)” and the remaining claims have been

amended to properly depend from Claim 1. Accordingly, the rejection is no longer proper and should be withdrawn.

The rejection of Claims 1-21 under 35 U.S.C. §112, second paragraph, has been, in part, obviated by appropriate amendment and is, in part, respectfully traversed. In particular, the claims have been amended to delete the terms “derivatives” and “general,” and the term “salts” has been changed to “salt.”

As for the terms “heteroaryl group” and “heteroaryl lower alkyl group” applicants submit that these terms are well known to those of skill in the art and are not indefinite. In particular, Applicants point to page 9, lines 1-4 and 13-15, where examples of such groups are disclosed.

In addition, all of the claims read on the elected invention and species. Specifically, Claim 1 has been amended to recite “F represents a group of formula (4).” As for the definition of E, Applicants note that Claim 1 clearly defines E as including “a lower alkyl group substituted with a cyclic alkyl group which may contain a hetero atom in the ring” and that the examples of such a group include a piperidinoethoxymethyl group (see page 9, lines 4-8, of the specification). In this regard, since, the Examiner has found the elected species allowable over the prior art, the Examiner should now extend the search and examination to other species of group E beyond the group in the elected species compound.

Lastly, Claim 20 has been amended to depend from Claim 1.

For all of these reasons, the rejection should be withdrawn.

The rejection of Claims 16-19 under 35 U.S.C. §112, second paragraph, has also been obviated by appropriate amendment. As the Examiner will note, Applicants have amended Claims 16-19, as suggested by the Examiner on page 4 of the Office Action.

Finally, Applicants note that Reference AQ on Form PTO 1449 filed with the Information Disclosure Statement (“IDS”) filed with the application on December 20, 2001,

was incorrectly identified as “**WO** 60233058.” This reference should have been identified as “**JP** 60-233058.” Applicants’ undersigned representative has confirmed that a copy of JP 60-233058 was filed on December 20, 2003. However, for the Examiner’s convenience another copy of JP 60-233058 is being filed herewith. Applicants respectfully request that the Examiner correct the PTO copy of the Form PTO 1449 filed with the IDS with the application on December 20, 2001, to change the Document Number for Reference AQ from “**WO** 60233058” to “**JP** 60-233058.”

Applicants submit that the application is now in condition for allowance, and early notification of such action is earnestly solicited.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Stephen G. Baxter, Ph.D.
Attorney of Record
Registration No. 32,884

Customer Number
22850

Tel: (703) 413-3000
Fax: (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60233058 A

(43) Date of publication of application: 19.11.85

(51) Int. Cl C07D211/90

A61K 31/455

C07D401/12

C07D405/04

C07D405/12

C07D409/12

II(C07D401/12 , C07D211:00 ,
C07D207:00), (C07D405/04 , C07D211:00
, C07D307:00), (C07D405/12 ,
C07D211:00 , C07D307:00), (C07D409/12
, C07D211:00 , C07D333:00)

(21) Application number: 59088411

(22) Date of filing: 04.05.84

(71) Applicant: FUJI REBIO INC

(72) Inventor: KUTSUMA TERUO
IKAWA HIROSHI
SATO YOSHIAKI

(54) 1,4-DIHYDROPYRIDINE DERIVATIVE

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: The 1,4-dihydropyridine derivative of formula I (R is 1W6C straight-chain, branched chain or cyclic saturated or unsaturated hydrocarbon group; Ar¹ and Ar² are aryl which may be substituted with alkyl, etc.; A is 3W6C straight-chain, branched chain or cyclic unsaturated aliphatic hydrocarbon group) and its acid addition salt.

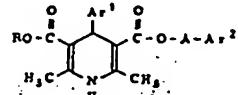
EXAMPLE:

4-(3-Nitrophenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-di carboxylic acid 3-methyl ester 5-cinnamyl ester.

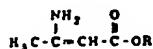
USE: It has strong vasodilating and hypotensive activities, and is useful as a remedy for hypertension. It has extremely excellent activity, and keeps the activity for a long period. The development of the peak of the hypotensive effect is delayed, and the compound exhibits mild hypotensive activity.

PREPARATION: The compound of formula I can be prepared e.g. by reacting the compounds of formula II, formula III and formula IV at 50W150°C.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

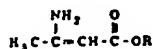


Ar¹-CHO

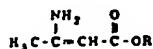


III

Ar¹-CHO



IV



V

②公開特許公報(A) 昭60-233058

③Int.Cl.

C 07 D 211/90
 A 61 K 31/455
 C 07 D 401/12
 405/04
 405/12
 409/12

識別記号

ABU

序内整理番号

7138-4C
 6664-4C
 7431-4C
 7431-4C
 7431-4C
 7431-4C

③公開 昭和60年(1985)11月19日

7431-4C※審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

④発明の名称 1,4-ジヒドロピリジン誘導体

⑤特 願 昭59-88411

⑥出 願 昭59(1984)5月4日

⑦発明者 久津間 雄一 東京都新宿区下落合4丁目6番7号 富士レビオ株式会社
内⑧発明者 伊川 博 東京都新宿区下落合4丁目6番7号 富士レビオ株式会社
内⑨発明者 佐藤 芳昭 東京都新宿区下落合4丁目6番7号 富士レビオ株式会社
内

⑩出願人 富士レビオ株式会社

⑪代理人 弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

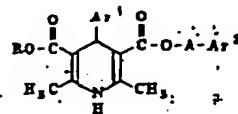
明細書

1.発明の名称

1,4-ジヒドロピリジン誘導体

2.特許請求の範囲

1.式



(式中、 R は炭素数3～6を有する直鎖、分枝又は環状の飽和または不飽和炭化水素基を表わし、該基は臨時鎖中に1個の酸素又はイオウ原子を含んでいてもよく又は、臨時ヘロゲン原子、シアノ、フッセル、フェノキシ、テオフェノキシもしくはアミノ基で置換されていてもよく、 Ar^1 及び Ar^2 は同一又は異なってアリール基を表わし、該アリール基は臨時アルキル、アルゴキシ、ヘロゲン、トリフルオロメチル、ニトロ基、テオアルコキシ、スルフィコルまたはスルホニル基から選ばれる1個ないし2個の同一又は相異なる基で置

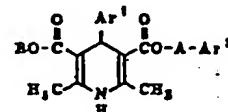
換されていてもよく、 A は炭素数3～6を有する直鎖、分枝または環状の不飽和炭化水素基を表わし、該基は臨時鎖または無置換のアリール基で置換されていてもよい。) で表わされる1,4-ジヒドロピリジン誘導体及びその派生物。

3.発明の詳細な説明

【発明の目的】

【産業上の利用分野】

本発明は、すぐれた降圧作用を有する新規な1,4-ジヒドロピリジン誘導体に関するものである。さらに詳しくは、下記一般式。



(式中、 R は炭素数3～6を有する直鎖、分枝又は環状の飽和または不飽和炭化水素基を表わし、該基は臨時鎖中に1個の酸素又はイオウ原子を含んでいてもよく又は、臨時ヘロゲン原子、シアノ、

フェロル、フェノキシ、オフュノキシもしくはアミノ基で置換されていてもよぐ。Ar¹ 及び Ar² は同一又は異なってアリール基を表わし、試アリール基は既時アルキル、アルコキシ、ペロゲン、トリフルオロメチル、ニトロ、シアノ、オクアルコキシ、スルフィニルまたはスルホニル基から選ばれる1個ないし2個の同一又は相異なる基で置換されていてもよぐ。Aは炭素数3~6を有する直鎖状、分岐状または環状の不飽和脂肪族炭化水素基を表わし、試基は既時置換されれば無置換のアリール基で置換されていてもよい。】
で表わされる1,4-ジヒドロビリゾン誘導体に関するものである。

〔 從來口技術 〕

從来、血圧降下作用および冠血管拡張作用を有する3,4-ジヒドロピリジン誘導体としては、4-(α -ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸ジメチルエステル(米国特許第3,649,627号;以下ニフェジピンといふ)あるいは4-(α -ニトロ

フェニル) - 2,6 - ジメチル - 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸 3 - メチルエステル - 6 - [2 - (ベンジルメチルアミノ)エチル]エスケル故障礙(特公昭 33-45075; 以下ニカルジピンという)などが既製品として医療に用いられている。しかし、これらはいずれも血圧降下作用の持続時間が短かいという欠点がある。たとえば、ニフェニルピニヨリ持続性の大きいニカルジピンを大に 1.0 mg/kg 静注した場合には、30~40 分程度持続するにすぎないことが報告されている(Arsenim-Forbes, 22巻 33ページ 1976 年; 同 26巻 2172ページ 1982年; 東邦医学会報 26巻 2号 48ページ 1972年)。

第六章 考古学遺物の考察

な血圧降下作用を有する薬物が有効であるとされている。従って、これらの化合物は、高血圧治療剤として優れた薬剤であるということはできない。

〔発明の構成〕

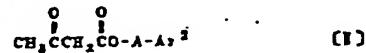
【問題点を解決するための手段】

本発明者は、これらの欠点を克服すべく研究した結果、持続時間の長い血圧降下作用を有し、しかもその血圧降下作用の最大降圧が遅延して発現し緩徐な降下作用を有するなど、高血圧治療薬として優れ丸特徴を有する一般式(1)で表わされる
1,4-ジヒドロピリジン誘導体を提供することに成功した。

本発明の化合物[1]はたとえば次に示す方法により製造することができる。

其故

· 二十一 ·



(式中 A 及び Ar³ は前記と同様)
て表わされる化合物と一級式(3)



（文中 A_2^+ は前記と同様）：

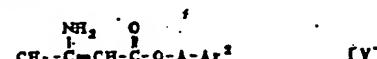


（大半は市民と思想）

て表わされる化合物とを無拘束もしくは反応不活性な溶液、例えばメタノール、エタノール、ブロメノール、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシアまたはジメチルカルボアミド中で加熱することによって、[I]を得ることができる。この際、反応温度は50℃～150℃が好ましく、反応時間は通常0.5～1.5時間で十分である。

算法二

— 66 —



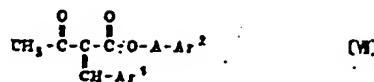
で表わされる化合物と一般式 [II] で表わされる化合物及び一般式 [III]



て表わされる化合物とを製造法 I. と同様の反応条件
下で反応させることによって、(1) の化合物を得る
ことができる。

製造法 3

一般式 [M]



で表わされる化合物と一般式 [M] で表わされる化合物とを製造法 1 と同様の反応条件下に反応させる方法。

製造法 4

一般式 [Y] で表わされる化合物と一般式 [M]



で表わされる化合物とを製造法 1 と同様の反応条件下に反応させる方法。

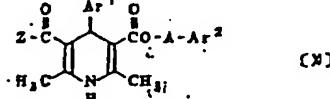
製造法 5

一般式 [I] で表わされる化合物と一般式 [M] で表わされる化合物及びアンモニアとを反応させる方法。

なうか又は脱水縮合剤例えばジシクロヘキシルカルボジイミドなどの存在下で、所望によりメタノールアミノピリジンなどの塩基を共存せしめ、不活性溶媒中で行なうことができる。又、Zが活性エスチル基の場合は、不活性溶媒中、所望により塩基、例えばトリニアルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ピリジン、炭酸カリウムなどの存在下で行なうことができる。

製造法 6

一般式 [X]



(式中の各記号は前記と同様)

で表わされる化合物と一般式 [D]



で表わされる化合物とを製造法 3 と同様の条件下に反応させる方法。

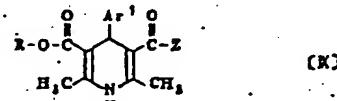
[X] の化合物は [K] の化合物と同様に公知の方

製造法 6

一般式 [M] で表わされる化合物と一般式 [Y] で表わされる化合物及びアンモニアとを製造法 1 と同様の反応条件下に反応させる方法。

製造法 7

一般式 [K]



(式中、Zはヒドロキシ基又は活性エスチルの置換基、例えば、ヘロゲン原子、メチルスルホニルオキシ基、パラトルエンスルボニルオキシ基、1-ベンゾトリアジノオキシ基などを表わし、他の記号は前記と同様である。)

で表わされる化合物と一般式 [X]



で表わされるアルコール類とを反応させる方法。本反応はZがヒドロキシ基の場合、既、例えば塩化水素、硫酸、三フッ化ホウ素などの存在下で行

法に依り得ることができる。

このようにして得られた一般式 [I] の化合物は通常の化学操作によって単離精製することができる。

【発明の効果】

本発明の化合物は強い血管弛緩作用及び血圧降下作用を有し、既知の化合物；たとえば、ニフェジピンに比らべ、これらの作用が極めて優れていると同時にその効力が著しく長く、しかもその血圧降下作用の最大降圧が遅延して発現し、緩徐な降圧作用を示すなどの特徴を有し、高血圧治療上極めて有用な化合物である。

次に、本発明化合物 [I] の代表的な化合物についての実験試験結果を示す。

〔血圧降下作用〕

本発明の化合物の血圧降下作用及び試作用の持続時間を無麻酔の自然発安高血圧ラットを用いて試験した。

被検化合物を 8 メタラビアゾム酔酒液とし子め注入したカニーンを介して十二指腸内に投与し、

ラットの尾動脈圧及び降圧効果の持続時間をひずみ圧力計 (AP-620G、日本光電社製) を用いて測定的測定し、レコード (8X、日本電子三栄社製) で記録した。投与量は化合物 1 mg/kg に統一した。

その結果を、表-1 に示した。

血圧降下作用は、被検化合物投与の前後における平均血圧の差で、持続時間は半減期で代用し、分単位で表示した。さらに、最大降圧到達時間も併せて表記した。

なお同表には、比較のため、前記と同様に試験した、ニフェジピン及びニカルジピンの結果を併記した。

化合物 (実験番号)	平均血圧の差 mmHg	最大降圧到達時間 分	半減期 分
1	38.4	48.7	120<
28	20	105	170<
47	20	105	120<
61	28	200	240<
66	28	50	100<
17	28	180	200<

化合物 (実験番号)	平均血圧の差 mmHg	最大降圧到達時間 分	半減期 分
20	18	37	120
24	27	160	160<
27	82	170	240<
30	89	65	240<
33	100	22	240<
36	59	130	240<
ニフェジピン	48.3	6.0	20.0
ニカルジピン	28.0	10.7	46.7

表から明らかのように、ニフェジピンあるいはニカルジピンに比らべて、本発明の化合物は、最大降圧到達時間に遅延が認められ、さらに降圧作用も長く持続することが認められた。

次に、本発明化合物 [1] の具体的製造法についてさらに例をあげて詳細に説明する。

【実施例】

実施例-1

4-(3-メトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸 3-メチルエステルヨーシンナミルエステル

3-(3-メトロベンジリデン)アセト酢酸シンナミルエステル 3.51 g (1.0 mM) 及び 3-アミノメトロトン酸メチル 1.33 g (1.2 mM) の混合物を 120°C で 3 時間反応後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、標記化合物 3.00 g (収率 67%) を得た。

・融点 101~102°C

元素分析値 C₂₃H₂₄N₂O₄

・計算値 C: 66.95%, H: 5.39%, N: 6.25

・実測値 C: 67.03%, H: 5.31%, N: 6.20

・NMR δ_{CDCS}: 2.34(s, 6H), 3.60(s, 3H), 4.69(4, 2H), 5.13(s, 1H), 5.9~6.7(m, 3H)

7.1~8.1(m, 9H)

以下の製造例の化合物は、原料及び試薬を適宜変えて、製造例-1 とは同様の条件下で操作して調査した。

実施例-2

4-(4-メチルテオフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸 3-メチルエステルヨーシンナミルエステル

融点 170.8°C

元素分析値 C₂₄H₂₇N₂O₄

・計算値 C: 68.46%, H: 6.05%, N: 3.12

・実測値 C: 69.51%, H: 5.94%, N: 3.07

・NMR δ_{CDCS}: 2.26(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.35(m, 3H), 3.61(s, 3H), 4.6~4.82(m, 2H), 5.00(s, 1H), 5.87~6.69(m, 2H), 6.17(s, 1H), 6.7~7.78(m, 9H)

実施例-3

4-(2-シアノフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸 3-メチルエステルヨーシンナミルエステル

元素分析値 C₂₄H₂₅N₂O₄

・計算値 C: 72.71%, H: 5.87%, N: 6.52

・実測値 C: 72.75%, H: 5.79%, N: 6.48

・NMR δ_{CDCS}: 2.32(s, 6H), 3.61(s, 3H), 4.56~4.86(m, 2H), 5.35(s, 1H), 5.89~6.63(m, 2H), 6.74(s, 1H), 6.94~7.62(m, 9H)

実験例 4

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メチルエステル 5 - (4 - フェニル - 3 - ア
ニル)エスナル

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値 C: 67.52, H: 5.67, N: 6.06

実測値 C: 67.58, H: 5.74, N: 6.04

¹H-NMR δ_{CDCl₃}: 2.30(s, 6H), 2.58(t, 2H), 3.55(s, 2H),
4.15(t, 2H), 5.10(s, 1H),
6.0~6.6(m, 2H), 6.59(s, 1H),
7.0~8.1(m, 10H)

実験例 5

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メチルエステル 5 - (3 - フェニル - 2 - ア
ニル)エスナル

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値 C: 67.52, H: 5.67, N: 6.06

実測値 C: 67.59, H: 5.63, N: 6.01

融点 157~159.5°C

元素分析値 C₂₃H₂₂N₂O₄

計算値 C: 62.01, H: 5.66, N: 6.39

実測値 C: 63.05, H: 5.61, N: 6.36

¹H-NMR δ_{CDCl₃}: 2.34(s, 6H), 2.62(s, 3H), 4.64(d, 2H),
5.15(s, 1H), 6.20(m, 6H)
7.1~8.1(m, 8H)

実験例 6

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メチルエステル 5 - (1 - イソプロピル - 3
- フェニル - 2 - プロペニル)エスナル

元素分析値 C₂₈H₃₀N₂O₄

計算値 C: 68.56, H: 6.16, N: 5.71

実測値 C: 68.58, H: 6.13, N: 5.69

¹H-NMR δ_{CDCl₃}: 0.80(s, 6H), 2.00(m, 1H), 2.29(s, 6H),
3.64(s, 3H), 4.16(s, 1H), 5.18(m, 1H),
5.9~6.8(m, 3H), 7.0~8.2(m, 9H)

実験例 7

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル

¹H-NMR δ_{CDCl₃}: 2.00(s, 3H), 2.31(s, 6H), 3.53(s, 2H),
4.62(4, 3H), 5.04(s, 1H), 6.03(s, 1H),
6.25(s, 1H), 7.1~8.1(m, 9H)

実験例 8

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メチルエステル 5 - (1 - t - プチル - 3
- フュニル - 2 - プロペニル)エスナル

融点 160, 5~168°C

元素分析値 C₂₁H₃₂N₂O₄

計算値 C: 69.03, H: 6.39, N: 5.55

実測値 C: 69.06, H: 6.43, N: 5.51

¹H-NMR δ_{CDCl₃}: 1.06(s, 9H), 2.34(s, 6H), 3.62(s, 3H),
5.10(m, 1H), 5.18(s, 1H),
5.9~6.6(m, 3H), 7.1~8.2(m, 9H)

実験例 9

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メチルエステル 5 - [3 - (2 - フリール)
- 1' - オ - プロペニル]エスナル

- 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メチルエステル 5 - (-3,3 - ジフェニル - 2
- プロペニル)エスナル

元素分析値 C₂₁H₂₂N₂O₄

計算値 C: 70.97, H: 5.38, N: 5.34

実測値 C: 71.04, H: 5.32, N: 5.28

¹H-NMR δ_{CDCl₃}: 2.30(s, 6H), 3.61(s, 3H), 4.57(s, 2H),
5.10(m, 1H), 5.90(s, 1H),
6.9~8.05(m, 14H), 6.18(b, 1H)

実験例 10

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロビリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メチルエステル 5 - (1 - プロピル - 3 - フ
ュニル - 2 - プロペニル)エスナル

元素分析値 C₂₁H₃₀N₂O₄

計算値 C: 68.56, H: 6.18, N: 5.71

実測値 C: 68.60, H: 6.12, N: 5.68

¹H-NMR δ_{CDCl₃}: 0.7~2.0(m, 7H), 2.26(s, 6H),
3.60(s, 3H), 4.10(s, 1H), 5.35(m, 1H),
5.9~6.8(m, 3H), 7.1~8.2(m, 9H)

実験例 1-1

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-(4-アセチルフェニル)-3

-ブチニル)エステル

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄S

計算値(C) C: 61.53, H: 5.16, N: 5.98

実測値(C) C: 61.87, H: 5.13, N: 5.79

IR δ_{CDCl₃} 2.33(s, 6H), 2.52(1, 2H), 3.58(s, 3H)
4.16(1, 3H), 5.11(s, 1H)
5.5~8.1(m, 8H)

実験例 1-2

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-(4-アセチルナフタール-3

-ブチニル)エステル

融点 151.4~153.0°C

元素分析値 C₂₅H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 70.30, H: 5.51, N: 5.47

実測値(C) C: 70.34, H: 5.47, N: 5.42

IR δ_{CDCl₃} 2.30(s, 6H), 2.4~2.8(m, 2H),
3.52(d, 3H), 4.0~4.35(m, 2H),
5.10(s, 1H), 5.7~8.15(m, 14H).

実験例 1-3

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-(2-メトキシエチル)エステル 5-シンナミルエステル

融点 115.5~116.5°C

元素分析値 C₂₁H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 65.84, H: 5.73, N: 5.69

実測値(C) C: 65.88, H: 5.70, N: 5.66

IR δ_{CDCl₃} 2.34(s, 6H), 3.25(s, 3H), 3.50(t, 2H)
4.15(t, 2H), 4.68(4, 2H), 5.15(s, 1H)
5.9~6.9(m, 8H), 7.1~8.2(m, 9H)

実験例 1-4

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-イソプロピルエステル 5-シンナミルエステル

3-メチルエステル 5-(3-フェニル-2,3-ベンタジエニル)エステル

融点 -14.0°C

元素分析値 C₂₂H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 68.34, H: 5.52, N: 5.90

実測値(C) C: 68.45, H: 5.37, N: 5.77

IR δ_{CDCl₃} 2.34(s, 6H), 3.60(s, 3H), 4.62(d, 2H)
5.10(s, 1H), 5.5~6.8(m, 8H)
7.1~8.1(m, 9H)

実験例 1-5

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-エチルエステル 5-シンナミルエステル

融点 139.5~140.5°C

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 67.52, H: 5.67, N: 6.06

実測値(C) C: 67.57, H: 5.71, N: 6.18

IR δ_{CDCl₃}

4.68(d, 2H); 5.18(s, 1H)

5.9~6.8(m, 8H); 7.1~8.2(m, 9H)

実験例 1-6

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-(4-(4-シアノフェニル)-3-ブチニル)エステル

融点 162.3~164.8°C

元素分析値 C₂₇H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 68.52, H: 5.17, N: 5.62

実測値(C) C: 68.50, H: 5.19, N: 5.59

IR δ_{CDCl₃} 2.35(s, 6H), 2.58(1, 2H), 3.58(s, 3H)
4.20(t, 2H), 5.08(s, 1H),

6.15~6.40(m,3H),7.2~8.1(m,8H)

実施例 1.8

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[4-(4-メトキシフェニル)-3-ブチニル]エステル

融点 187~140.5°C

元素分析値 C₂₂H₂₇N₃O₄

計算値(C) C: 66.79, H: 5.41, N: 5.56

実測値(C) C: 66.81, H: 5.37, N: 5.49

NMR δ_{CDCl₃} 2.30(s,6H), 2.58(m,2H), 3.56(s,3H)
3.76(s,3H), 4.14(m,2H), 5.08(s,3H)
5.2~6.9(m,3H), 7.1~8.1(m,8H)

実施例 1.9

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[4-(N-メチル-2-プロピル)-3-ブチニル]エステル

元素分析値 C₂₃H₂₇N₃O₄

計算値(C) C: 64.51, H: 5.85, N: 9.03

実施例 1.10

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-

-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸

3-メチルエステル 5-[4-(N-メチル-2-ブロモエチル)-3-ブチニル]エステル

元素分析値 C₂₃H₂₇N₃O₄

計算値(C) C: 64.51, H: 5.85, N: 9.03

実施例 1.11

融点 111~113.5°C

元素分析値 C₂₃H₂₇N₃O₄

計算値(C) C: 61.53, H: 4.97, N: 8.28

実測値(C) C: 61.59, H: 4.79, N: 8.16

NMR δ_{CDCl₃} 2.32(s,6H), 2.65(m,2H), 3.60(s,3H),
4.18(m,2H), 5.04(s,3H),

5.5~6.6(m,2H), 7.1~8.2(m,8H)

実施例 2.1

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-

-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸

3-メチルエステル 5-[4-(2-メチル-3-フェニル-2-ブロモエチル)-3-ブチニル]エステル

元素分析値 C₂₄H₂₇N₃O₄

計算値(C) C: 67.82, H: 5.67, N: 6.08

実測値(C) C: 67.55, H: 5.64, N: 6.03

NMR δ_{CDCl₃} 1.78(s,3H), 2.32(s,3H), 2.36(s,3H),
3.60(s,3H), 4.59(s,2H), 5.14(s,1H),6.34(s,1H), 6.40(s,1H),
7.0~8.1(m,9H)

実施例 2.2

元素分析値 C₂₄H₂₇N₃O₄

計算値(C) C: 67.82, H: 5.67, N: 6.08

実測値(C) C: 67.55, H: 5.64, N: 6.03

NMR δ_{CDCl₃} 1.78(s,3H), 2.32(s,3H), 2.36(s,3H),
3.60(s,3H), 4.59(s,2H), 5.14(s,1H),6.34(s,1H), 6.40(s,1H),
7.0~8.1(m,9H)

実測値(C) C: 64.56, H: 5.80, N: 5.97
NMR δ_{CDCl₃} 2.30(s,6H), 2.60(m,2H), 3.63(s,3H),
3.60(s,3H), 4.15(t,2H), 5.06(s,1H),
5.1~6.6(m,6H), 7.1~8.1(m,4H)

実施例 2.3

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[4-(3-メチルフューヌル)-3-ブチニル]エステル

元素分析値 C₂₃H₂₇N₃O₄

計算値(C) C: 68.05, H: 5.92, N: 5.88

実測値(C) C: 68.11, H: 5.83, N: 5.82

NMR δ_{CDCl₃} 2.30(s,9H), 2.62(t,2H), 3.55(s,3H),
4.13(t,2H), 5.07(s,1H),
6.0~8.1(m,11H)

実施例 2.4

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[4-(3-メチル-2-トロフルオロ-3-ブチニル)-3-ブチニル]エステル

実施例 2.3

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[4-(1,1-ジメチル-3-ブチニル-2-ブロモエチル)-3-ブチニル]エステル

元素分析値 C₂₇H₃₁N₃O₄

計算値(C) C: 68.05, H: 5.92, N: 5.88

実測値(C) C: 68.10, H: 5.88, N: 5.83

NMR δ_{CDCl₃} 1.60(s,6H), 2.30(s,6H), 3.51(t,3H),
5.05(s,1H), 5.98(s,1H), 6.30(s,2H),
7.1~8.2(m,9H)

実施例 2.4

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[4-(3-メチルオクタブロモエチル)-3-ブチニル]エステル

融点 64.6°C

元素分析値 C₂₇H₃₁N₃O₄

計算値(C) C: 62.76, H: 5.54, N: 5.51

実測値(C) C: 63.74, H: 5.49, N: 5.48

NMR δ_{CDCl_3} : 2.30(s, 6H), 2.43(s, 3H), 2.67(t, 2H)
3.69(t, 2H), 4.17(t, 2H), 5.0(s, 2H)
6.0~8.15(m, 11H)

実施例 2-5

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-(1-エチル-3-フェニル-2-プロペニル)エステル

元素分析値 C₂₁H₂₂N₂O₄

計算値 C: 68.05, H: 5.92, N: 5.88

実測値 C: 68.09, H: 5.90, N: 5.86

NMR δ_{CDCl_3} : 1.83(m, 3H), 1.70(q, 2H), 2.30(d, 6H)
2.69(s, 3H), 3.09(s, 1H), 5.30(t, 1H)
5.8~6.6(m, 3H), 7.0~8.1(m, 9H)

実施例 2-6

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-(4-(3-チエニル)
-3-ブテニル)エステル

融点 125.1~127.7°C

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値 C: 61.53, H: 5.16, N: 5.98

実測値 C: 61.55, H: 5.13, N: 5.89

NMR δ_{CDCl_3} : 2.30(s, 6H), 2.4~2.8(m, 2H),
3.57(d, 3H), 4.12(t, 2H), 5.07(s, 1H)
5.2~8.1(m, 10H)

実施例 2-7

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-(1,3-ジブチル-2-
-プロペニル)エステル

融点 143~145.5°C

元素分析値 C₂₁H₂₆N₂O₄

計算値 C: 70.97, H: 5.38, N: 5.34

実測値 C: 70.93, H: 5.43, N: 5.32

NMR δ_{CDCl_3} : 2.26(s, 6H), 3.60(s, 3H), 5.16(s, 1H)
6.2~6.5(m, 4H), 7.0~8.2(m, 14H)

実施例 2-8

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸

3-メチルエステル 5-[4-(2-ビリジル)
-3-ブテニル]エステル

元素分析値 C₂₁H₂₂N₂O₄

計算値 C: 64.79, H: 5.44, N: 9.07

実測値 C: 64.85, H: 5.39, N: 9.06

NMR δ_{CDCl_3} : 2.31(s, 6H), 2.69(t, 2H), 3.57(s, 3H)
4.20(t, 2H), 5.09(s, 1H),
6.4~8.6(m, 9H)

実施例 2-9

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[3-(2-ナフテル)
-2-ブロペニル]エステル

融点 150.4~153.0°C

元素分析値 C₂₉H₂₆N₂O₄

計算値 C: 69.87, H: 5.36, N: 5.62

実測値 C: 69.89, H: 5.22, N: 5.57

NMR δ_{CDCl_3} : 2.30(s, 3H), 2.34(s, 3H), 3.60(s, 3H)
4.74(d, 2H), 5.18(s, 1H),
6.0~8.85(m, 3H), 7.1~8.2(m, 11H)

実施例 3-0

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエステル 5-[3-(1-メチル-3-フェニル-
-2-ブロペニル)エステル

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値 C: 67.53, H: 5.67, N: 6.06

実測値 C: 67.71, H: 5.66, N: 6.01

NMR δ_{CDCl_3} : 1.85(m, 3H), 2.30(s, 6H), 3.60(s, 3H)
5.12(s, 1H), 5.45(s, 1H),
6.0~6.8(m, 3H), 7.1~8.2(m, 9H)

実施例 3-1

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-エチルエステル 5-[3-(1-メチル-3-フェニル-
-2-ブロペニル)エステル

元素分析値 C₂₁H₂₆N₂O₄

計算値 C: 68.03, H: 5.92, N: 5.88

実測値 C: 68.11, H: 5.88, N: 5.83

NMR δ_{CDCl_3} : 1.25(d, 3H), 1.26(q, 3H), 2.30(s, 6H)

4.05(q,2H),5.08(s,1H),5.37(q,1H)
5.9~6.7(m,5H),7.0~8.15(m,9H)

実施例3-2

4-(3-エトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-イソプロピルエスチル5-(1-メチル-3-
-フェニル-2-プロペニル)エステル

元素分析値 C₂₈H₃₀N₂O₄

計算値(C) C: 68.56, H: 6.16, N: 5.71

実測値(C) C: 68.60, H: 6.14, N: 5

NMR δ_{CDCl₃}: 1.10(d,3H),1.25(d,6H),2.32(s,6H)
4.7~5.2(m,1H),5.10(s,1H)
5.40(q,1H),5.9~6.7(m,5H),
7.1~8.2(m,9H)

実施例3-3

4-(3-エトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエスチル5-(1-メチル-3-フェニル-
-2-プロペニル)エステル

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 68.71, H: 5.35, N: 6.19

実測値(C) C: 68.07, H: 5.24, N: 6.11

NMR δ_{CDCl₃}: 1.33(4d,3H),2.33(s,6H),3.62(s,3H)
5.11(s,1H),5.23~5.73(m,1H),
5.73~6.60(m,5H),7.22~8.23(m,9H)

実施例3-4

4-(3-エトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-(2-メトキシエチル)エスチル5-(1-
-メチル-3-フェニル-2-プロペニル)エステル

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 68.39, H: 5.97, N: 5.53

実測値(C) C: 68.44, H: 5.92, N: 5.47

NMR δ_{CDCl₃}: 1.38(m,3H),2.30(s,6H),3.29(d,3H)
3.48(t,2H),4.15(t,2H),5.10(s,1H)
5.50(q,1H),5.9~6.7(m,3H),
7.05~8.15(m,9H)

実施例3-5

4-(3-エトロフェニル)-2,6-ジメチル-

1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
-メチルエスチル5-(2,3-ジフェニル-3-メチル-
-プロペニル)エステル

元素分析値 C₃₁H₃₀N₂O₄

計算値(C) C: 70.98, H: 5.38, N: 5.34

実測値(C) C: 71.03, H: 5.37, N: 5.30

NMR δ_{CDCl₃}: 2.23(s,3H),2.39(s,3H),3.60(s,3H)
4.89(s,2H),5.02(s,1H),6.30(s,1H)
6.50(s,1H),6.7~8.05(m,15H)

実施例3-6

4-(3-エトロフェニル)-2,6-ジメチル
-1,4-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエスチル5-(1-メチル-3-エチ-
-2-プロペニル)エステル

元素分析値 C₂₄H₂₄N₂O₄

計算値(C) C: 61.83, H: 6.16, N: 5.98

実測値(C) C: 61.85, H: 6.08, N: 5.79

NMR δ_{CDCl₃}: 1.37(dd,3H),2.33(s,6H),3.62(s,3H)
5.11(s,1H),5.23~5.76(m,1H),
6.48(s,1H),6.78~8.18(m,9H)

実施例3-7

4-(2-フヨード)-2,6-ジメチル-1,4-
-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエスチル5-シンナミドエスチル

元素分析値 C₂₅H₂₂NO₄

計算値(C) C: 70.21, H: 5.89, N: 3.56

実測値(C) C: 70.27, H: 5.84, N: 3.50

NMR δ_{CDCl₃}: 2.28(s,6H),3.65(s,3H),4.78(d,2H)
5.23(s,1H),5.68~6.00(m,5H),
7.1~7.4(m,6H)

実施例3-8

4-(2-ナフチル)-2,6-ジメチル-1,4-
-ジヒドロピリジン-3,5-ジカルボン酸
3-メチルエスチル5-シンナミルエスチル

元素分析値 C₂₈H₂₂NO₄

計算値(C) C: 76.86, H: 6.00, N: 3.09

実測値(C) C: 76.84, H: 5.93, N: 3.05

NMR δ_{CDCl₃}: 2.22(s,3H),2.25(s,3H),3.58(s,3H)
4.65(d,2H),5.20(s,1H),
5.08~6.53(m,3H),7.1~7.7(m,12H)

実施例 3-9

4 - (3 - ニトロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロピリジン - 3,5 - ジカルボン酸
3 - メタルエステル 5 - (4,4 - シフニル - 3 -
- フターリル)エステル

元素分析値 C₁₂H₁₄N₂O₄

計算値 C: 71.36, H: 5.61, N: 5.20

実測値 C: 71.42, H: 5.53, N: 5.12

NMR δ_{cpcd}: 2.31(s, 6H), 2.48(m, 2H), 3.59(s, 2H),

4.10(1.2H), 5.10(s, 1H), 5.83(1, 1H),

6.18(s, 1H), 7.03~8.10(m, 14H).

4.54~4.78(m, 2H), 5.28(s, 1H)

6.14(s, 1H), 6.06~7.76(m, 11H)

実施例 4-0

4 - (2 - フルオロフェニル) - 2,6 - ジメチル
- 1,4 - ジヒドロピリジン - 3,5 - ジカルボン
酸 3 - メタルエステル 5 - シンナミルエステル

融点 89.5°C

元素分析値 C₂₃H₂₄FN₂O₄

計算値 C: 71.28, H: 5.74, N: 3.32

実測値 C: 71.29, H: 5.70, N: 3.28

NMR δ_{cpcd}: 2.26(s, 6H), 3.56(s, 3H),

特許出願人 富士レビオ株式会社

代理人 フジ士 古井一男

第1頁の続き

④Int.Cl.	識別記号	府内整理番号
(C 07 D 401/12 211:00 207:00)		7431-4C 7138-4C 7242-4C
(C 07 D 405/04 211:00 307:00)		7431-4C 7138-4C 6640-4C
(C 07 D 405/12 211:00 207:00)		7431-4C 7138-4C 6640-4C
(C 07 D 409/12 211:00 333:00)		7431-4C 7138-4C 8214-4C

手続補正書(自認)

昭和60年5月24日

特許庁長官 志賀 学 認

1 事件の表示

特許昭69-8841号

2 発明の名称

1,4-ジヒドロピリジン誘導体

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名前 富士レビオ株式会社

4 代理人

居所 〒104 東京都中央区八丁堀三丁目21番3-607号

電話 (03) 555-0022

氏名 弁理士(8510) 田 中 政 善

6 補正の内容

(1) 「明細書の記載を以下の通りに補正する。」

補正箇所 図 正

2頁 最下行	「シアノ、」	開誠
3頁 19行	「3,649,527」	「3,644,627」
4頁 4行	「昭23-」	「昭55-」
11頁 6行	「表-1」	「下表」
18頁 15行	「製造例-1」	「実施例1」
29頁 12行	「ナフタル」	「ナフタル」

(2) 明細書第11頁表の「化合物(実施例番号)」
の欄に記載された数字を以下の通りに補正す
る。

図	正
「 1	「 1
2 8	4
4 7	7
6 1	1 1
6 6	1 2
1 7」	1 7」

5 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄及び

特許請求の範囲の欄

特許庁

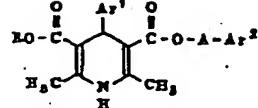
60.5.26

(3) 特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。

特許請求の範囲

以上

1 式



【式中、Rは炭素数1～6を有する直鎖、分岐又は環状の飽和または不飽和炭化水素基を表わし、該基は臨時基中に1個の酸素又はイオウ原子を含んでいてもよく又は、臨時ヘロゲン原子、フェニル、フェノキシ、ナオフェノキシもしくはアミノ基で置換されていてもよく、Ar¹及びAr²は同一又は異なってアリール基を表わし、該アリール基は臨時アルキル、アルコキシ、ヘロゲン、トリフルオロメチル、ニトロ、シアノ、テオアルコキシ、スルフィニルまたはスルホニル基から選ばれる1個ないし2個の同一又は相異なる基で置換されていてもよく、Aは炭素数3～6を有する直鎖状、分岐状または環状の不飽和脂防族炭化水素基を表わし、該基は臨時置換または無置換のアリール基

で置換されていてもよい。)
で表わされる1,4-ジヒドロピリジンの導体及び
その誘導加成

昭 63. 12. 1 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 18411 号(特開 昭 61-233058 号、昭和 61 年 11 月 19 日発行 公開特許公報 61-2331 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 1 (1)

Int. C.I.	識別記号	序内整理番号
C01D211/90		1761-4C
A81K 31/455	ABU	1775-4C
C01D401/12		1781-4C
415/04		1781-4C
405/12		1781-4C
409/12		1789-4C
// (C01D401/12		
211:00		1781-4C
207:00)		1742-4C
(C01D405/04		
211:00		1781-4C
307:00)		1752-4C
(C01D405/12		
211:00		1781-4C
307:00)		1752-4C
(C01D409/12		
211:00		1781-4C (追きあり)

Int. C.I.	識別記号	序内整理番号
C01D113:10		1812-4C

手 案 補 正 書 (自発)

昭和 63 年 7 月 8 日

特許庁長官 吉田文毅

1 事件の表示

特許昭 5.9-88411号

2 発明の名称

1,4-ジヒドロピリジン誘導体

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 富士レビオ株式会社

4 代理人

居所 〒104 東京都中央区八丁堀三丁目21番3-607号

電話 (03) 556-0022

氏名 弁理士 (8510) 田中 政浩



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

63. 7. 8
125

6 補正の内容

(1) 明細書の記載を下記の通りに補正する。

補正箇所	現	正
12頁下から7行	「の具体的な造り」 別表	
12頁下から4行	全文	別表
~13頁13行		
13頁14行	「製造例」 「実施例」	
~頁15行	「実施例1」 「該記する参考例」	
~頁17行	「例2」 「例1」	
14頁1行	「170.8」 「164.2~170.8」	
~頁4行と5行の間に加入		「19(cm ²) > P1 3330, > CO 1680」
~頁8行	「7.78」 「7.8」	
~頁9行	「例3」 「例2」	
~頁12行と13行の間に加入		「最高 横状」
~頁13行	「H ₁₀ 」 「H ₁₀ 」	
~頁14行	全文	「計算値 (%) C : 72.88, H : 6.65, N : 5.54」
~頁15行と16行の間に加入		「1P(cm ⁻²) > P1 3330, > CH 2230, > CO 1700」
~頁18行	「5.89~6.63」 「5.9~6.3」	

- / -

(93)

昭 63. 12. 1 発行

補正箇所	誤	正	補正箇所	誤	正
15頁	全文	削除	18頁14行と15行の間に加入	「遺点 検査」	
16頁1~3行	"	"	・頁17行と18行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」	
・頁4行	「例8」	「例3」	・頁18行	「2.35」	「2.32」
・頁9行	「168.5」	「168.5」	19頁1行	「例11」	「例8」
・頁12行と13行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1700, 1670, > 80, 1530, 1350」		・頁5行と6行の間に加入	「遺点 検査」	
・頁16行	「例7」	「例4」	・頁8行と9行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」	
17頁4行と5行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1705, 1655, > 80, 1530, 1350」		・頁12行	「例12」	「例9」
・頁8行	「例8」	「例5」	20頁1行加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1700, 1640, > 80, 1535, 1358」	
・頁32行と33行の間に加入	「遺点 検査」		・頁4行	「例13」	「例10」
・頁35行と16行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」		・頁12行と13行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1710, 1680, > 80, 1530, 1350」	
・頁16行	「0.80~2.29」	「1.00(4.61), 2.36(2.67)」	・頁16行~22頁9行	全文	削除
・頁19行	「例9」	「例8」	22頁10行	「例17」	「例11」
18頁3行と4行の間に加入	「遺点 検査」		22頁15行	「163.3」	「161.3」
・頁6行と7行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1705, > 80, 1530, 1350」		22頁18行と19行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」	
・頁9行	「(b), 110」	「(a, 110」	23頁2行~13行	全文	削除
・頁10行	「例10」	「例7」	・頁14行	「例19」	「例12」

補正箇所	誤	正	補正箇所	誤	正
23頁18行と19行の間に加入	「遺点 検査」		27頁15行	「例26」	「例17」
24頁1行と2行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」		・頁20行	「125.1」	「122.1」
・頁5行	「例20」	「例13」	28頁3行と4行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」	
・頁9行と10行の間に加入	「遺点 検査」		・頁7行	「例27」	「例18」
・頁12行と13行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」		28頁15行と16行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1695, > 80, 1525, 1350」	
・頁16行目	「例21」	「例14」	・頁16行	「例28」	「例19」
25頁4行と6行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, 1650, > 80, 1525, 1350」		29頁2行と3行の間に加入	「遺点 検査」	
・頁8行~24行	全文	削除	・頁5行と6行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1700, > 80, 1530, 1350」	
26頁1行	「例13」	「例15」	・頁9行	「例29」	「例20」
・頁5行と6行の間に加入	「遺点 検査」		・頁14行	「150.4~153°C」	「149.4~154.3°C」
・頁8行と9行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」		・頁17行	「69.99」	「69.99」
・頁10行	「598」	「5.98」	・頁17行と18行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1700, > 80, 1530, 1350」	
・頁12行~21頁3行	全文	削除	30頁1行	「例30」	「例21」
27頁4行	「例25」	「例16」	・頁5行と6行の間に加入	「遺点 検査」	
・頁8行と9行の間に加入	「遺点 検査」		・頁8行と9行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」	
・頁11行と12行の間に加入	「18(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690, > 80, 1530, 1350」				

昭 63. 12. 1 発行

補正箇所	誤	正	補正箇所	誤	正
30頁12行	「例31」	「例22」	33頁10行	「例36」	「例27」
・頁16行と17行の間に加入		「融点 沸状」	・頁14行と15行の間に加入		「融点 沸状」
・頁19行と20行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690, ν< 1530, 1350」	・頁17行と18行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690, ν< 1525, 1345」
31頁3行	「例32」	「例23」	34頁1行	「例37」	「例28」
・頁7行と8行の間に加入		「融点 沸状」	・頁4行と5行の間に加入		「融点 沸状」
・頁10行と11行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690, ν< 1530, 1350」	・頁7行と8行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1690」
・頁15行	「例33」	「例24」	・頁11行	「例38」	「例29」
・頁19行と20行の間に加入		「融点 沸状」	・頁14行と15行の間に加入		「融点 沸状」
32頁2行と3行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690, ν< 1530, 1350」	・頁17行	(誤) C : 76.84, H : 5.92, N : 3.05 (正) C : 76.92, H : 5.88, N : 3.01	
・頁6行	「例34」	「例25」	・頁17行と18行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690」
・頁11行と12行の間に加入		「融点 沸状」	・頁18行	全文	「NMR δ(CDCl ₃) 2.23(s, 3H), 3.54(s, 3H)」
・頁14行と15行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690, ν< 1530, 1350」	・頁20行	全文	「6.8~6.6(m, 3H), 7.0~7.8(m, 12H)」
・頁15行	「1.36(6, 3H)」	「1.30(4, 3H)」	35頁1行	「例39」	「例30」
・頁19行	「例35」	「例26」	・頁5行と6行の間に加入		「融点 沸状」
33頁3行と4行の間に加入		「融点 沸状」	35頁8行と9行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690, ν< 1530, 1350」
・頁6行と7行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3330, > CO 1690, ν< 1530, 1350」			

補正箇所 誤 正

・頁12行	「例40」	「例31」
・頁19行と20行の間に加入		「IP(cm ⁻¹) > 3340, > CO 1695」
・頁20行	「2.26」	「2.62」

明細書第11頁表を以下の通りに補正する。

化合物 (文献別番号)	平均比重の差 △H _D	最大昇温測定時間 分	平均吸 分
4	2.0	105	120<
8	2.5	200	240<
9	2.5	50	100<
11	2.5	180	200<

明細書第12頁表を下記の通りに補正する。

補正箇所	誤	正
12頁3行 実験例番号	20	13
・4行 全文		41.8
・5行 実験例番号	27	18
・6	30	21
・7	33	24
・8	36	27

(2) 明細書第36頁第2行の下に下記の記述を加入する。

参考例

4-(3-ニトロフェニル)-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロビリグシン-3,5-ジカルボン酸3-メチルエステル5-シンナミルエスチルの合成
2-(3-ニトロベンジリデン)アセト酢酸シンナミルエスチル3.15 g (10.8) 及び 3-アミノクロトン酸メチル1.38 g (12.8) の混合物を120°Cで3時間反応後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、標記化合物3.00 g (収率67%)を得た。

融点 101~102°C

元素分析値 C₁₈H₁₈N₂O₆

計算値 C:66.95, H:5.39, N:6.25

実測値 C:67.03, H:5.31, N:6.20

NMR δ(CDCl₃) 2.34(s, 6H), 3.60(s, 3H),

4.69(d, 2H), 5.13(s, 1H),

5.9~6.7(m, 3H),

7.1~8.1(m, 9H)

-3-
(95)